

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-271673

(43)Date of publication of application : 27.09.1994

(51)Int.Cl.

C08G 73/14  
C08G 77/455

(21)Application number : 05-085151

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1993

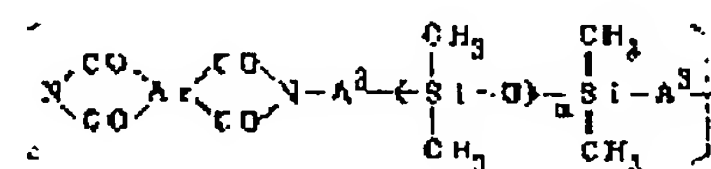
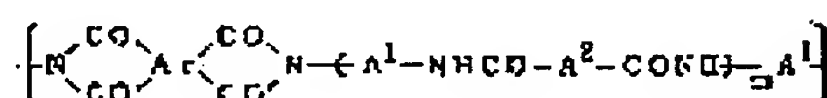
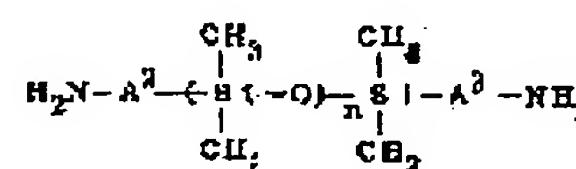
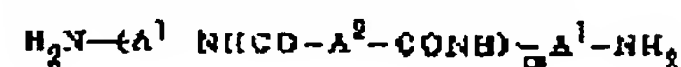
(72)Inventor : SAKUMOTO YUKINORI  
HASHIMOTO TAKESHI  
KOBAYASHI MASA HARU  
TAGAMI TOSHIO  
NAKANISHI TAKAYUKI

## (54) SILOXANE-MODIFIED POLYAMIDE-IMIDE RESIN AND RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin excellent in film coatability, heat resistance and adhesiveness, useful for coatings, etc., by polycondensation in an organic solvent among each specific polyamide, polysiloxane and tetracarboxylic dianhydride followed by ring closure.

CONSTITUTION: A polycondensation is conducted in an organic solvent among (A) a polyamide bearing amino groups at both ends of formula I (A<sup>1</sup> is 1-6C alkylene, etc.; A<sup>2</sup> is 2-12C hydrocarbon, phenylene, etc.; m is 1-45) with a weight-average molecular weight of 500-15000, (B) a polysiloxane bearing amino groups at both ends of formula II (A<sup>3</sup> is lower alkylene, etc.; n is 1-50) with a weight-average molecular weight of 200-7000 and (C) a tetracarboxylic anhydride of formula III (Ar is tetravalent group) to produce a polyamic acid, which is then put to ring closure, thus affording the objective resin of 1000-50000 in weight-average molecular weight with (1) 0.1-99.9wt.% of polyamide-imide structural units of formula IV of 800-30000 in weight-average molecular weight and (2) 99.9-0.1wt.% of polysiloxane-imide structural units of formula V of 500-15000 in weight-average molecular weight arranged in an irregular way.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.06.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2754445

[Date of registration]

06.03.1998

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-271673

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/14	N T J	9285-4 J		
77/455	N U K	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平5-85151

(22)出願日 平成5年(1993)3月22日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 作本 征則

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所電子材料研究所内

(72)発明者 橋本 武司

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所電子材料研究所内

(72)発明者 小林 正治

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所電子材料研究所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

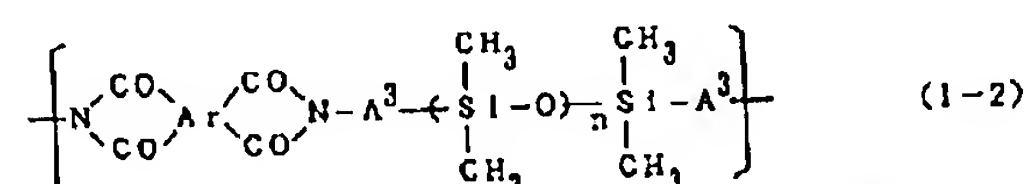
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂および樹脂組成物

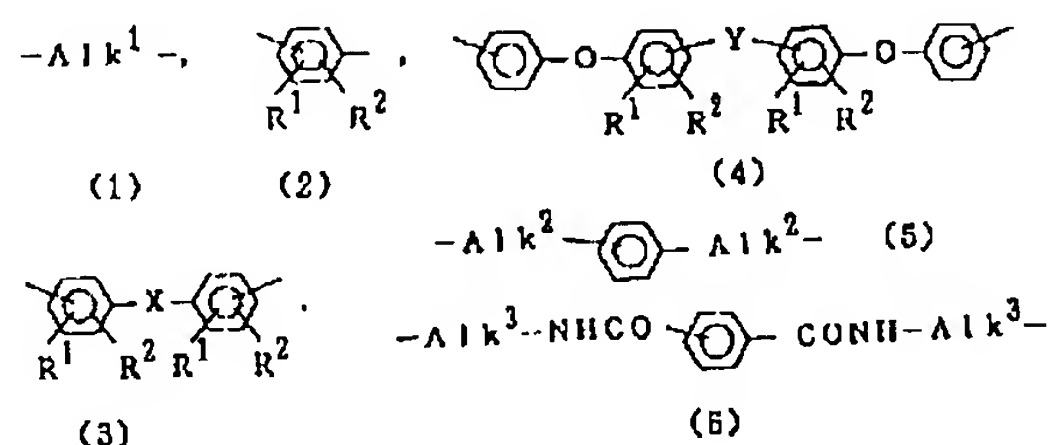
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 有機溶剤に溶解可能で塗膜形成能を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂およびそれを用いた樹脂組成物を提供する。

【構成】 下記式(1-1)で示される重量平均分子量800~30,000のポリアミドイミド構造単位と、下記式(1-2)で示される重量平均分子量500~15,000のポリシロキサンイミド構造単位とが、ポリアミドイミド構造単位0.1~99.9%、ポリシロキサンイミド構造単位99.9~0.1%の重量割合で不規則に配列してなる重量平均分子量1,000~50,000のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂。



〔式中、A<sup>1</sup>は、下記式(1)~(6)から選択された基を表わす。〕



1

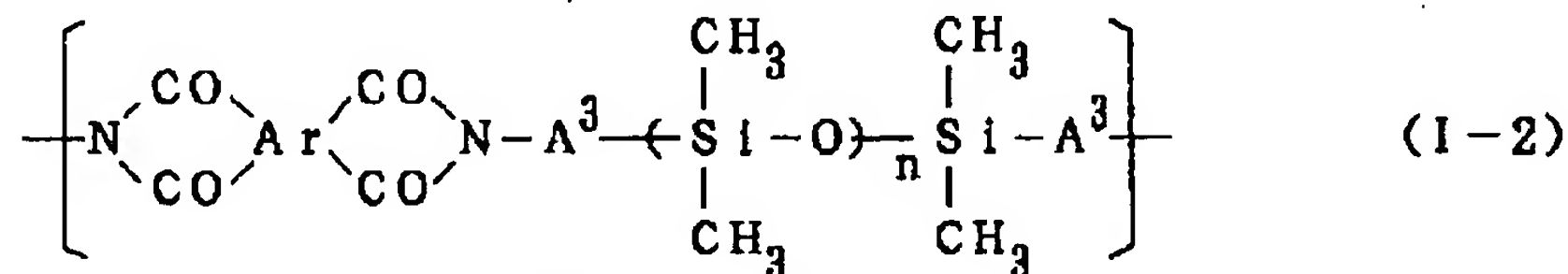
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I-1)で示される重量平均分子量800~30,000のポリアミドイミド構造単位と、下記式(I-2)で示される重量平均分子量500~15,000のポリシロキサンイミド構造単位とが、\*

\*ポリアミドイミド構造単位0.1~99.9%、ポリシロキサンイミド構造単位99.9~0.1%の重量割合で不規則に配列してなる重量平均分子量1,000~50,000のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂。

【化1】



〔式中、A<sup>1</sup> は、下記式(1)~(6)から選択された基を表わし、

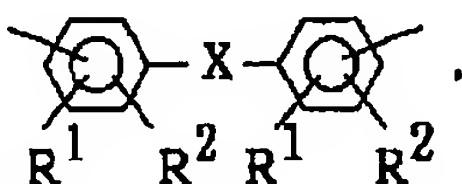
※【化2】



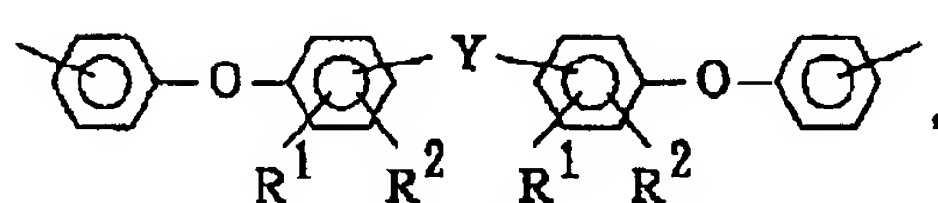
(1)

(2)

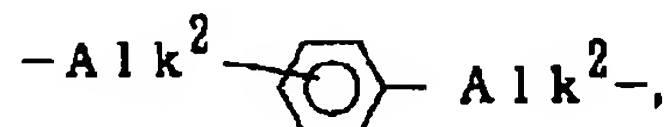
※



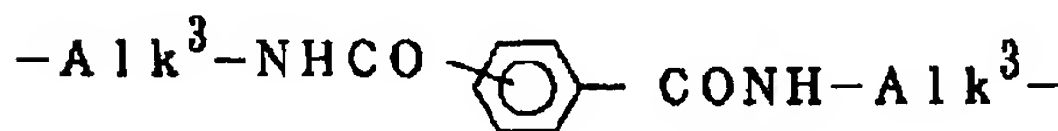
(3)



(4)



(5)

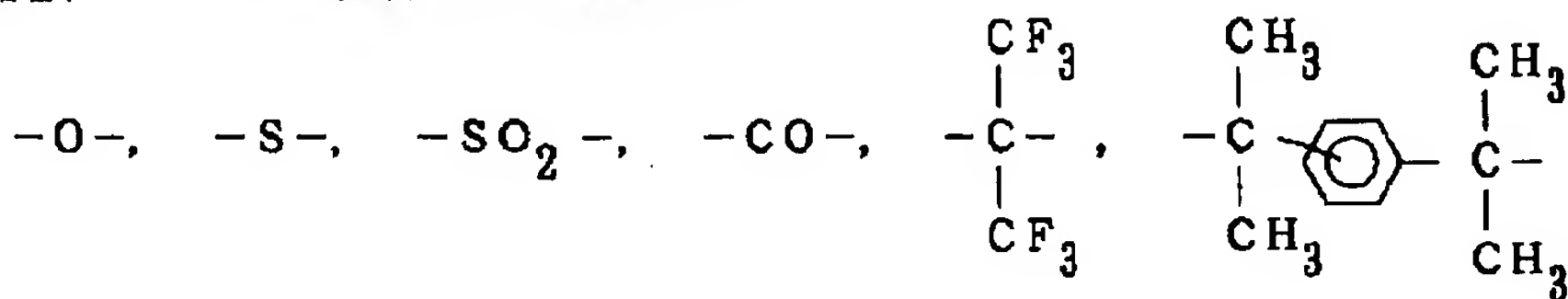


(6)

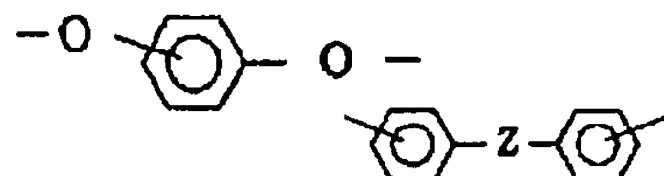
(式中、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、Xは直接結合、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>の直鎖または分岐鎖状ア★

★ルキレン基、

【化3】



または



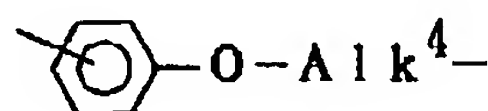
を表わし、YはC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>の直鎖または分岐鎖状アルキレン基または-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表わし、Alk<sup>1</sup> およびAlk<sup>2</sup> は、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>の直鎖または分岐鎖状アルキレン基を表わし、Alk<sup>3</sup> はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>の直鎖または分岐鎖状アルキレン基を表わす。) A<sup>2</sup> はC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>の二価の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、二価の脂環式炭化水素基、フェニレン基、ナフチレン基または下記式で示される基を表わし、

【化4】

50

(式中、Zは、直接結合、メチレン基、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>、-CO-または-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表わす。) A<sup>3</sup> は、低級アルキレン基または下記式で示される基を表わし、

【化5】

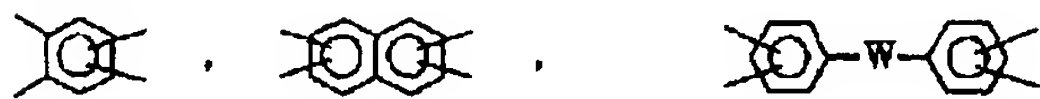


3

4

(式中、Alk' は低級アルキレン基を表わす。) Ar は、下記式(1') ~ (3') で示される4価の基を表わし、

【化6】

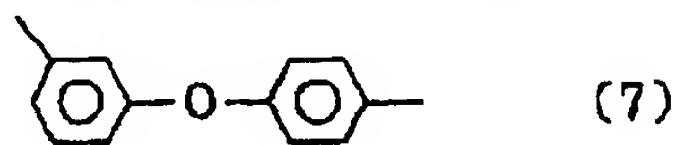


(1')

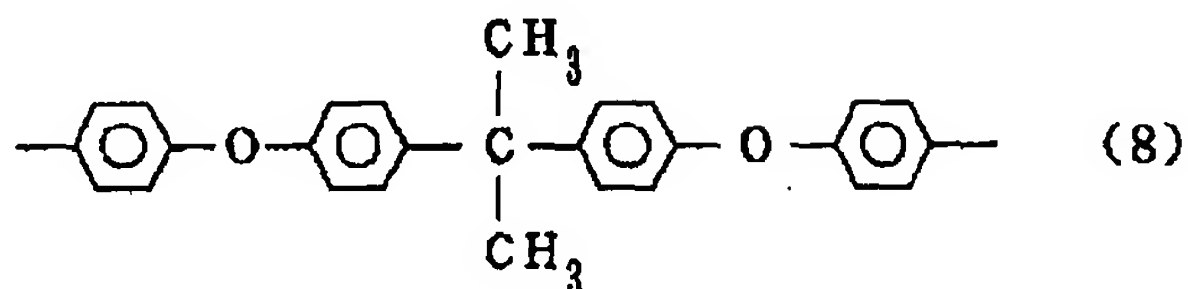
(2')

(3')

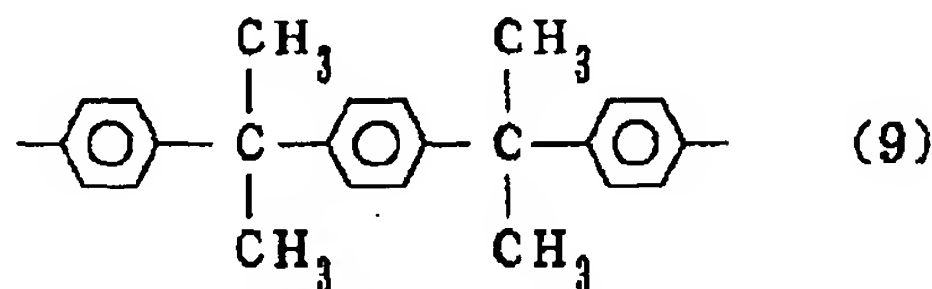
(式中、Wは直接結合、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> の直鎖状または分岐\*



(7)



(8)

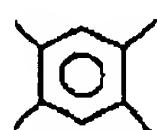


(9)

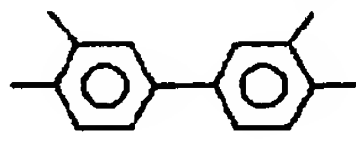
【請求項3】 式(I-1)におけるA<sup>2</sup> がフェニレン基である請求項1記載のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂。

【請求項4】 式(I-2)におけるA<sup>3</sup> が下記式で示される基である請求項1記載のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂。

【化8】



(4')



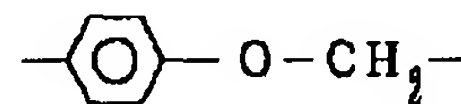
(5')

【請求項6】 下記式(II)で示される両末端にアミノ基を有する重量平均分子量500~15,000のポリアミドと、下記式(III)で示される両末端にアミノ基を有する重量平均分子量200~7,000のポリシロキサンと、下記式(IV)で示されるテトラカルボン酸二

\*鎖状アルキレン基、-O-、-SO<sub>2</sub>-または-CO-を表わす。) mは1~45の整数を表わし、nは1~50の整数を表わす。]

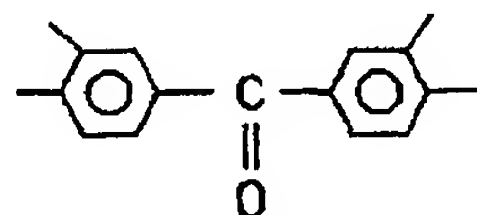
【請求項2】 式(I-1)におけるA<sup>1</sup> が下記式(7)~(9)で示される基である請求項1記載のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂。

【化7】



【請求項5】 式(I-1)および式(I-2)におけるArが、下記式(4')~(6')で示される基である請求項1記載のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂。

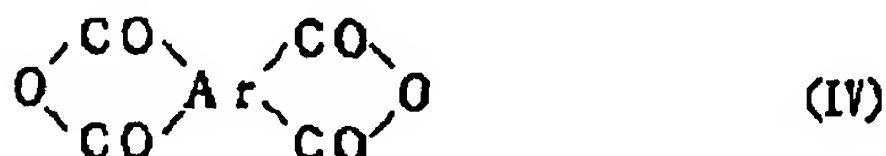
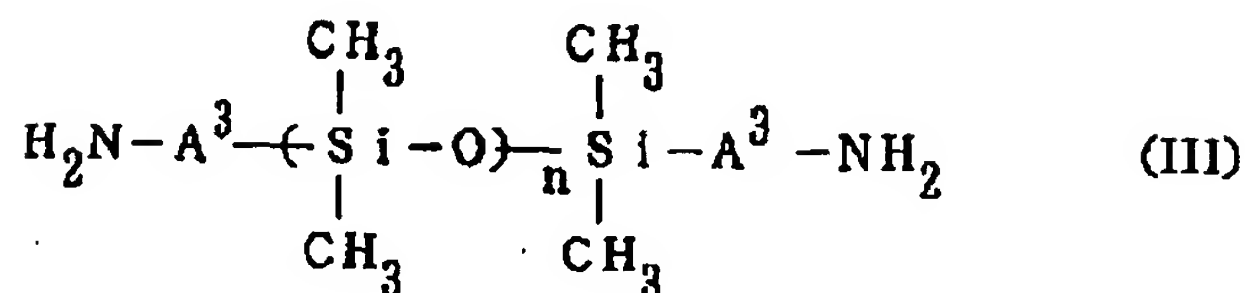
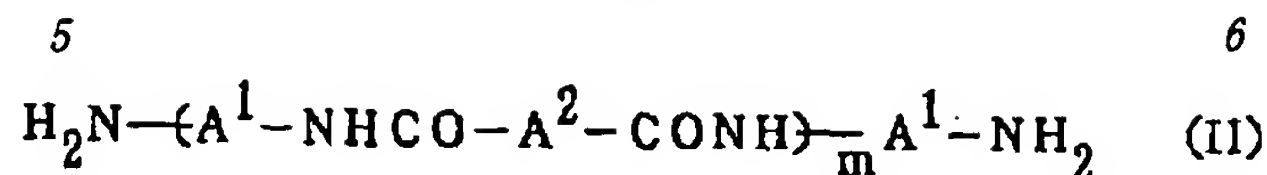
【化9】



(6')

無水物とを有機溶剤中で重縮合させ、得られたポリアミック酸を閉環によってイミドかすることを特徴とする請求項1記載のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の製造方法。

【化10】

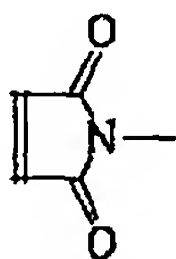
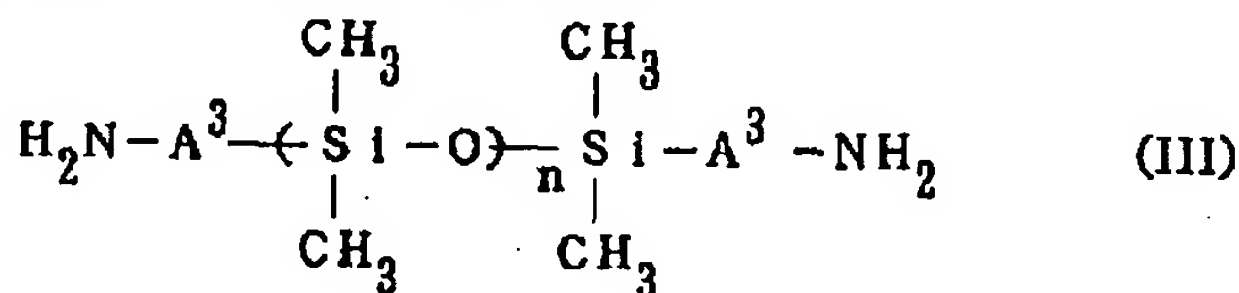


(式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{Ar}$ 、 $m$ および $n$ はそれぞれ上記したと同意義を有する。)

【請求項7】 請求項1記載のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(a)、下記式(V)で示されるジアミン化合物または下記式(III)で示される両末端にアミノ基を有する重量平均分子量200~7,000のポリシロキサン(b)、および下記式(VI)で示されるマレイミド基を2以上有する化合物(c)からなり、各成分の\*

\*配合割合が、成分(a)は、成分(b)と(c)の総和の1重量部に対して0.01~1000重量部であり、また成分(b)と成分(c)は、成分(b)のアミン当量の1モル当量に対して成分(c)のマレイミド当量が少なくとも1モル当量、かつ100モル当量以下である樹脂組成物。

【化11】



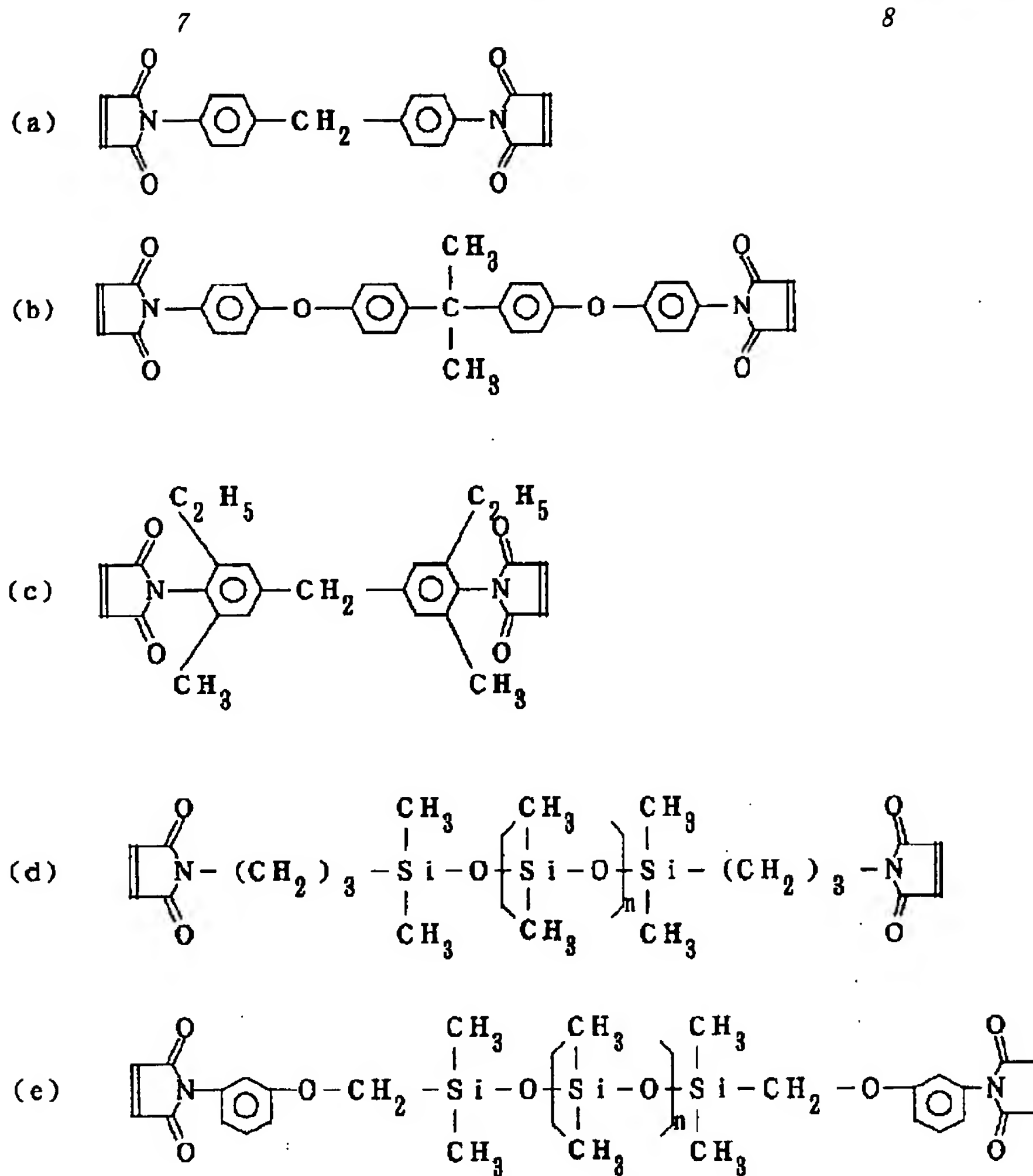
(VI)

(式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^3$ および $n$ はそれぞれ上記したと同意義を有する。)

【請求項8】 式(VI)のマレイミド基を2以上有する

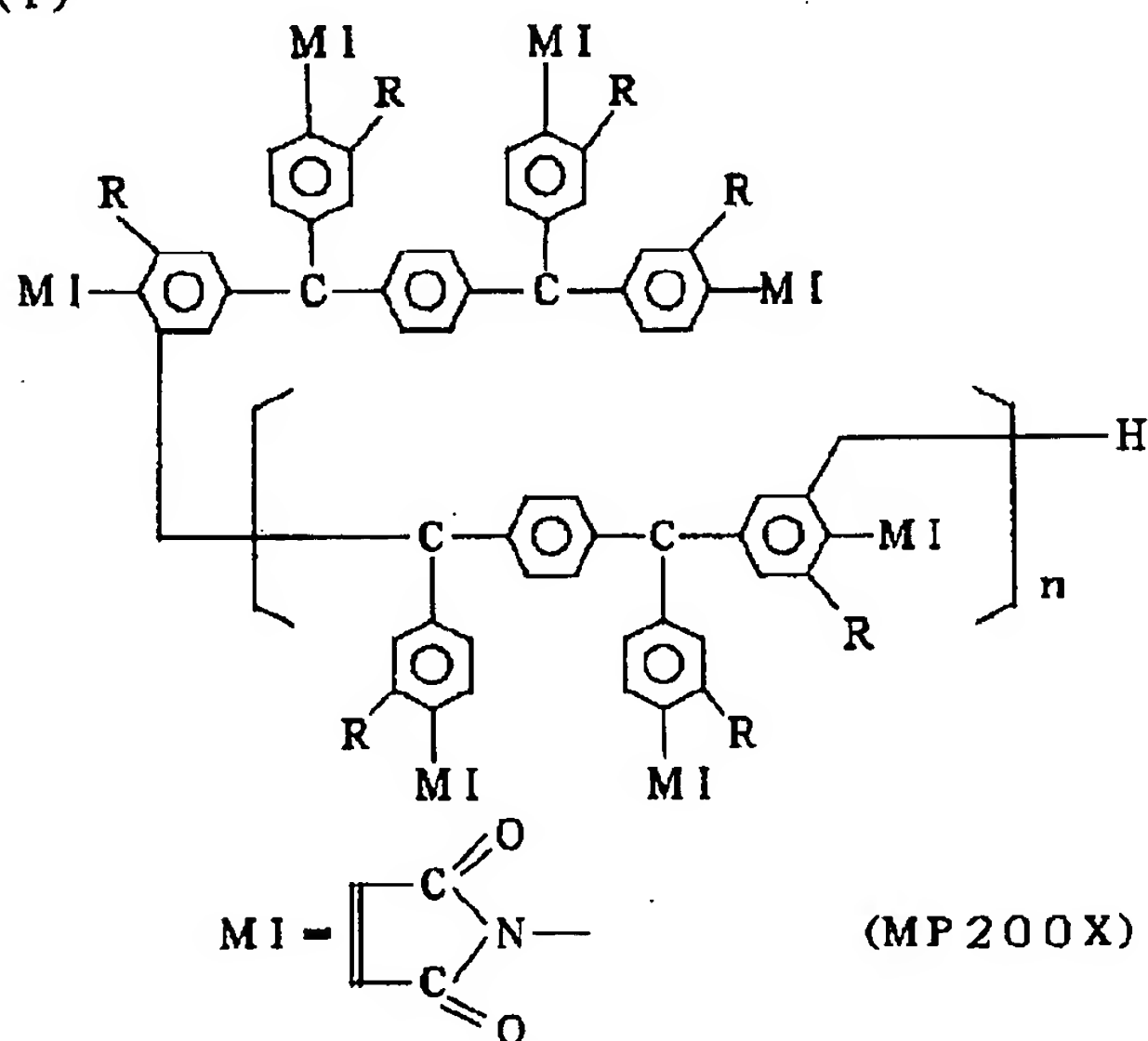
化合物が、下記式(a)~(f)で示されることを特徴とする請求項7記載の樹脂組成物。

【化12】



【化13】

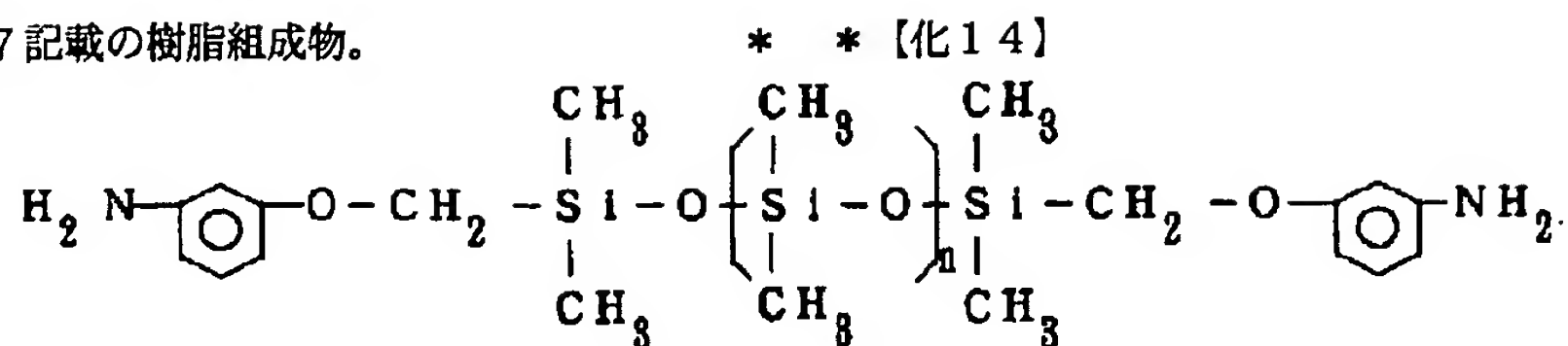
(f)



R = 水素原子又は低級アルキル基 (n = 5以下)

【請求項9】 式(III)で示される両末端にアミノ基 50 を有するポリシロキサンが、下記式で示されることを特

徴とする請求項7記載の樹脂組成物。



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂、その製造方法およびそれを含む樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂は、耐熱性、耐薬品性、機械的強度及び電気的特性に優れていることから、各方面で例えば高温で使用するフィルム、電線被覆、接着剤、塗料、積層品等に使用されている。また、一方ではこれらの特性を生かしつつ、その汎用性を広げるために種々のイミド系樹脂の開発が広く進められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂は、上記のように耐熱性、耐薬品性、機械的強度及び電気的特性に優れているため、高温で使用するフィルム、電線被覆、接着剤、塗料、積層品等に非常に有用である。しかしながら、テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから合成されるような従来公知の代表的なポリイミド樹脂は、不溶不融であるため、その製造に際しては、先ず、テトラカルボン酸二無水物と芳香族

※酸を合成し、得られたポリアミック酸を用いて、延伸、塗膜形成、その他の成形処理を施した後、高温に加熱してイミド化する方法が採られている。この方法は、成形後の高温加熱処理を必要とするため、用途上の制約を受けるなどの不利を生じる場合がある。

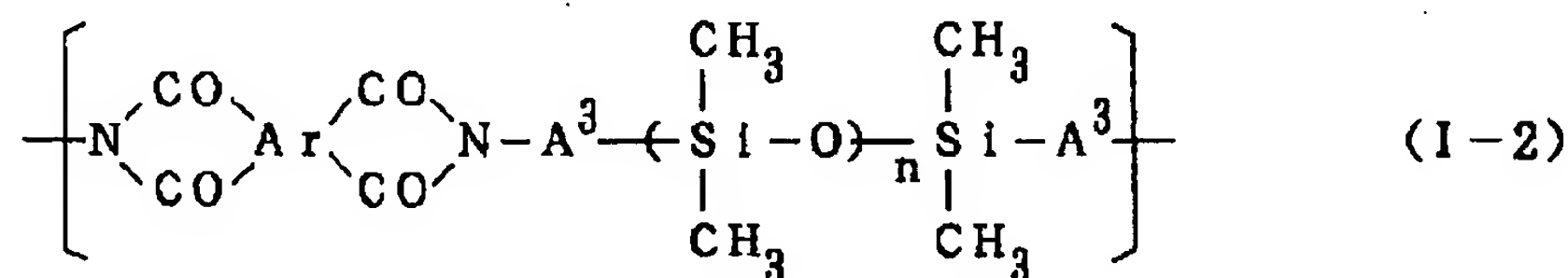
【0004】したがって、本発明の目的は、有機溶剤に溶解可能で塗膜形成能を有するシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂、その製造方法およびそれを含む樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、下記式(I-1)で示される重量平均分子量800～30,000のポリアミドイミド構造単位と、下記式(I-2)で示される重量平均分子量500～15,000のポリシロキサンイミド構造単位とが、ポリアミドイミド構造単位0.1～99.9%、ポリシロキサンイミド構造単位99.9～0.1%の重量割合で不規則に配列してなるものであって、重量平均分子量1,000～50,000を有するものである。

【0006】

【化15】

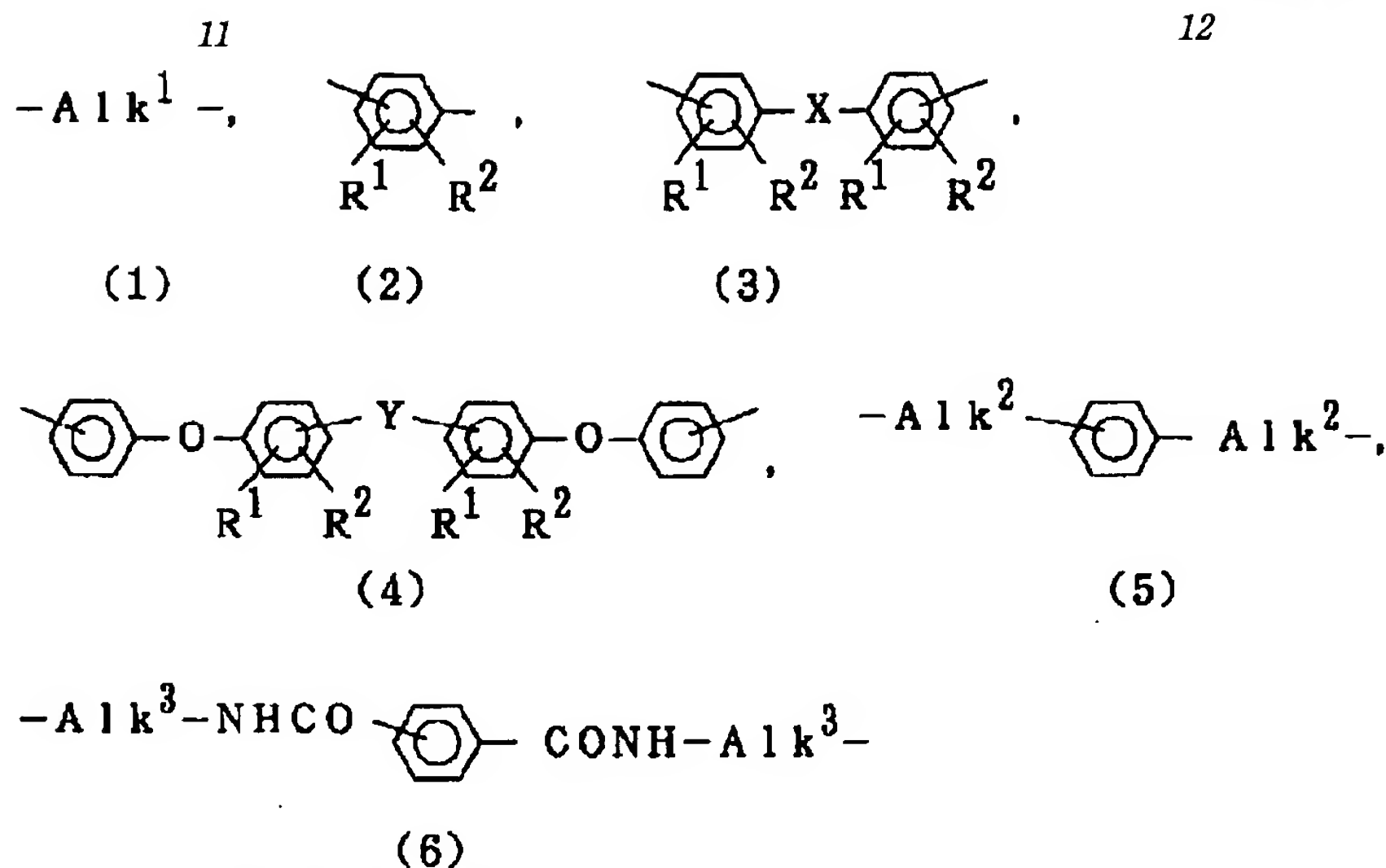


【式中、A<sup>1</sup>は、下記式(1)～(6)から選択された基を表わし、

【0007】

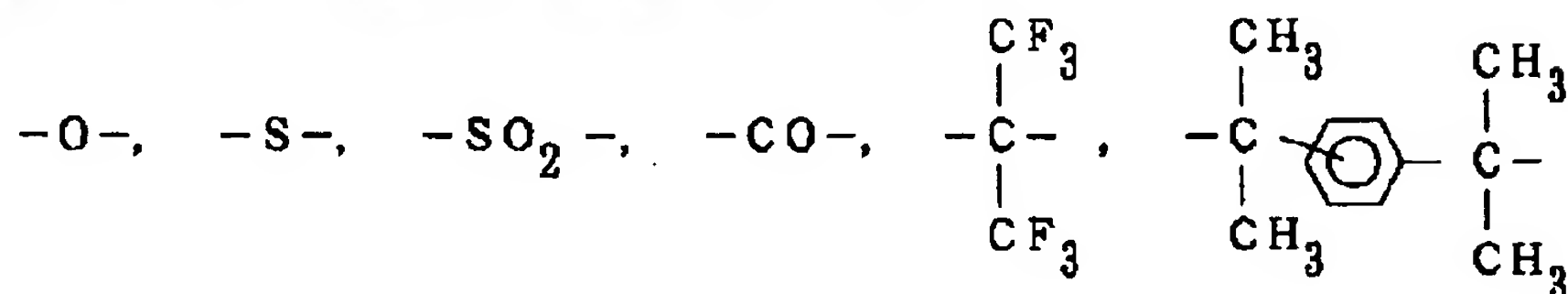
40 【化16】





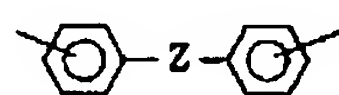
(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を表わし、 $X$ は直接結合、 $C_1 \sim C_6$  の直鎖または分岐鎖状アル

\*ルキレン基、  
【0008】  
【化17】



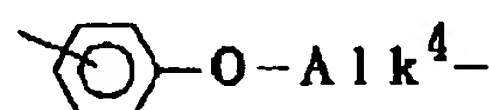
を表わし、 $Y$ は $C_1 \sim C_6$  の直鎖または分岐鎖状アルキレン基または $-C(CF_3)_2-$ を表わし、 $Alk^1$  および  $Alk^2$  は、 $C_1 \sim C_6$  の直鎖または分岐鎖状アルキレン基を表わし、 $Alk^3$  は $C_1 \sim C_{12}$  の直鎖または分岐鎖状アルキレン基を表わす。)  $A^2$  は $C_2 \sim C_{12}$  の二価の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、二価の脂環式炭化水素基、フェニレン基、ナフチレン基または下記式で示される基を表わし、

【0009】  
【化18】



(式中、 $Z$ は、直接結合、メチレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ または、 $-C(CF_3)_2-$ を表わす。)  $A^3$  は、低級アルキレン基または下記式で示される基を表わし、

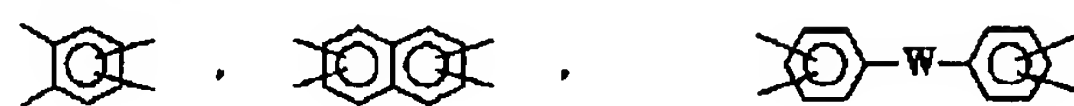
【0010】  
【化19】



(式中、 $Alk^4$  は低級アルキレン基を表わす。)  $A^4$  は、下記式 (1')  $\sim$  (3') で示される4価の基を表

わし、

【0011】  
【化20】



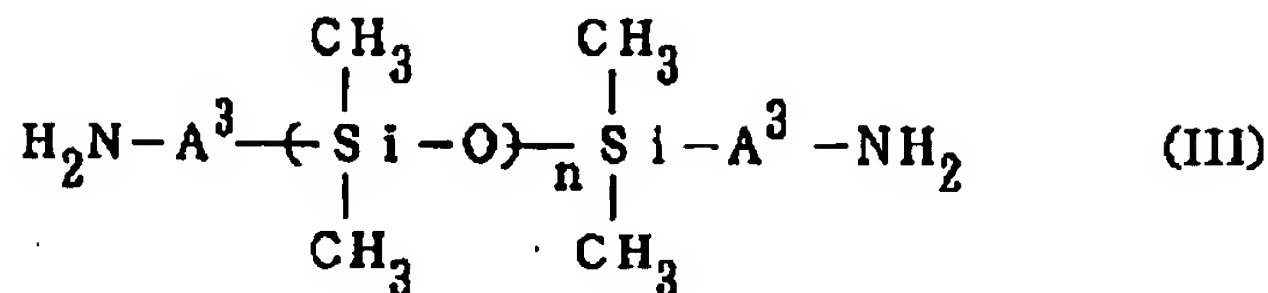
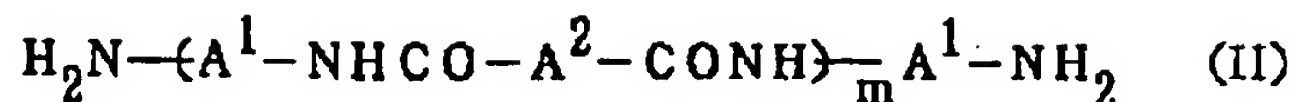
(式中、 $W$ は直接結合、 $C_1 \sim C_4$  の直鎖状または分岐鎖状アルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表わす。)  $m$ は1 $\sim$ 45の整数を表わし、 $n$ は1 $\sim$ 50の整数を表わす。]

【0012】本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、下記式 (II) で示される両末端にアミノ基を有する重量平均分子量500 $\sim$ 15,000のポリアミドと、下記式 (III) で示される両末端にアミノ基を有する重量平均分子量200 $\sim$ 7,000のポリシロキサンと、下記式 (IV) で示されるテトラカルボン酸二無水物とを、有機溶剤中で重縮合させ、得られたポリアミック酸を閉環によってイミドかすることにより製造することができる。

【0013】  
【化21】

13

14



(式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$ 、 $\text{Ar}$ 、 $m$ および $n$ はそれぞれ上記したと同意義を有する。)

【0014】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を製造するための原料物質である式(II)で示される両末端にアミノ基を有するポリアミドは、下記式(V)で示されるジアミン化合物と下記式(VII)で示されるジカルボン酸化合物を重縮合させる公知の方法により得ることができる。



(式中、 $\text{A}^1$ および $\text{A}^2$ は、前記と同意義を有する。)

【0015】上記式(V)で示されるジアミン化合物としては、例えば下記の化合物があげられる。 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(2-アミノフェニル)イソフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(3-アミノフェニル)イソフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(4-アミノフェニル)イソフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(2-アミノフェニル)テレフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(3-アミノフェニル)テレフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(2-アミノフェニル)フタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(3-アミノフェニル)フタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(4-アミノフェニル)フタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)イソフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)テレフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(4-アミノ- $n$ -ブチル)ジイソフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(4-アミノ- $n$ -ヘキシル)イソフタルアミド、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ビス(4-アミノ- $n$ -ドデシル)イソフタルアミド、 $m$ -フェニレンジアミン、 $p$ -フェニレンジアミン、メタトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノフェニルチオエーテ

ル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノフェニルスルホキシド、4, 4'-ジアミノフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンチジン、3, 3'-ジメチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[3-メチル-4-(アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1'-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、 $p$ -キシレンジアミン、 $m$ -キシレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビス(2, 6-ジメチルビスアニリン)等。

【0016】また、前記式(VII)で示されるジカルボン酸化合物としては、例えば下記の化合物があげられる。コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピ

メリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、イソフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-メチレン二安息香酸、4, 4'-メチレン二安息香酸、4, 4'-オキシ二安息香酸、4, 4'-スルホニル二安息香酸、4, 4'-チオ二安息香酸、3, 3'-カルボニル二安息香酸、4, 4'-カルボニル二安息香酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル) 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン等。

【0017】上記式(V)で示されるジアミン化合物と式(VII)で示されるジカルボン酸化合物との重縮合は、縮合剤を加え溶媒中で行うのが好ましい。溶媒としては、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、アセトニトリル、ピリジン、テトラヒドロフラン、無水酢酸、ジクロロメタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等が用いられる。

【0018】必要に応じて、プロトン性溶媒の溶媒親和力を増加させるために、また、副反応を抑制するために、塩化リチウム、塩化カルシウムに代表される無機塩類を反応系に添加することもできる。

【0019】縮合剤としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリ-*o*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-トリル、亜リン酸トリ-*m*-トリル、亜リン酸ジ-*m*-トリル、亜リン酸トリ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*p*-トリル、亜リン酸ジ-*o*-クロロフェニル、亜リン酸トリ-*p*-クロロフェニル、亜リン酸ジ-*p*-クロロフェニル、ジシクロヘキシルカルボジイミド、リン酸トリフェニル、ホスホン酸ジフェニル等が用いられる。上記重縮合反応の反応温度は、60~150℃の範囲が好ましく、反応時間は通常、数分乃至24時間で行う。場合によっては、反応溶液を高温に加熱したり、あるいは、生成する水を除去して、平衡を生成系にずらす反応条件としてもよい。

【0020】本発明においては、上記のようにして得られる両末端にアミノ基を有するポリアミドのうち、平均重合度 $m$ が1~45、好ましくは1~30であって、重量平均分子量が500~15,000、好ましくは、500~10,000の範囲にあるものが使用される。

【0021】また、本発明における原料物質である式(III)で示される両末端にアミノ基を有するポリシロキサンとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -

ビス(3-アミノフェノキシメチル)ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス(2-(3-アミノフェノキシ)エチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(2-(3-アミノフェノキシ)エチル)ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)プロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-(3-アミノフェノキシ)プロピル)ポリジメチルシロキサン等があげられる。本発明において、上記両末端にアミノ基を有するポリシロキサンは、平均重合度 $n$ が1~50、好ましくは1~30であって、平均分子量が200~7,000、好ましくは、200~4,000の範囲にあるものが使用される。

【0022】さらに、他の原料物質である式(IV)で示されるテトラカルボン酸二無水物誘導体としては、例えばピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタリントテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノントテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビフタル酸二無水物等があげられる。

【0023】本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を得るためには、上記式(II)で示される両末端にアミノ基を有するポリアミドと、上記式(III)で示される両末端にアミノ基を有するポリシロキサンと、上記式(IV)で示されるテトラカルボン酸二無水物誘導体とを、-20~150℃好ましくは0~60℃の温度で数十分間乃至数日間反応させて、ポリアミック酸を生成させ、更にイミド化することにより製造することができる。

【0024】この場合、各原料成分の配合割合は、目的とする生成物における上記式(I-1)および(I-2)で示される構造単位の重量比に応じて、上記の範囲において適宜設定することができ、好ましくは式(I-1)で示される構造単位が1~99重量%、式(I-2)で示される構造単位が99~1重量%である。の比率で配合して反応させる。不活性極性有機溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等があげられる。

【0025】イミド化の方法としては、加熱により脱水閉環させる方法及び脱水閉環触媒を用いて化学的に閉環

させる方法があげられる。加熱により脱水閉環させる場合、反応温度は150～400℃、好ましくは180～350℃であり、時間は30秒間乃至10時間、好ましくは5分間乃至5時間である。また、脱水閉環触媒を用いる場合、反応温度は0～180℃、好ましくは10～80℃であり、反応時間は数十分間乃至数日間、好ましくは2時間～12時間である。脱水閉環触媒としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸等の酸無水物があげられる。環化反応を促進する化合物としてピリジン等を併用することが好ましい。脱水閉環触媒の使用量は、ジアミンの総量に対して200モル%以上好ましくは300～1000モル%である。環化反応を促進する化合物の使用量は、ジアミンの総量に対して150～500モル%である。

【0026】必要に応じて、本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、重縮合終了後、単離後、有機溶媒、水、または有機溶媒と水の混合物で洗浄してもよく、それによって触媒に由来する無機陽イオン、無機陰イオンおよび有機酸の含有量を低減することができる。

【0027】有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロエタン、トリクロロエタン等があげられる。

【0028】上記のようにして得られた本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、重量平均分子量が1,000～50,000、好ましくは1,000～35,000の範囲内である。重量平均分子量が1,000よりも低い場合には、耐熱性が低くなり、50,000よりも高い場合には、有機溶剤への溶解性が損なわれる。また、その中に含まれる式(I-1)で示されるポリアミドイミド構造単位の重量平均分子量は、800～30,000であり、また、式(I-2)で示されるポリシロキサンイミド構造単位の重量平均分子量は、500～15,000である。

【0029】なお、本発明において上記重量平均分子量の測定は次の条件で行った値である。装置：昭和電工社製；GPC System-11、インテグレーター：システムインスツルメント社製；Sic Labchart 180、カラム：昭和電工社製；Shodex KD-80M、カラム温度：40℃、溶離液：0.1wt% LiBr 含有N-メチル-2-ピロリドン、溶離液流量：0.5ml/min、試料濃度：0.2wt%、Standard：ポリスチレン。

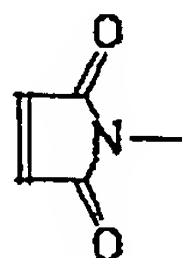
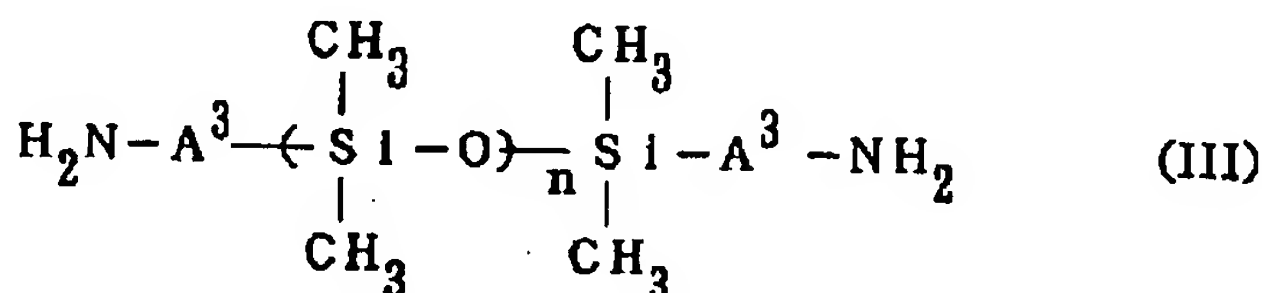
【0030】また、本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂において、式(I-1)で示されるポリアミドイミド構造単位と、式(I-2)で示されるポリシロキサンイミド構造単位との割合は、重量割合で前者が0.1～99.9%、好ましくは1～99%であり、後者が99.9～0.1%、好ましくは99～1%である。前者が0.1%よりも低い場合には、耐熱性が損なわれ、また、99.9%よりも高い場合には、溶媒溶解性が損なわれる。

【0031】本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、有機溶剤に可溶であり、具体的には、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、o-, m-およびp-クレゾール、ピリジン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルアセタミド、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、グリシジルエーテル等に可溶である。

【0032】また、本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、被膜性を有するため、それ単独でも使用することができるが、マレイミド基を2以上含む化合物とジアミン化合物とを併用した樹脂組成物の状態で使用することもできる。

【0033】次に、本発明の樹脂組成物について説明する。本発明の樹脂組成物は、上記のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂と、下記式(VI)で示されるマレイミド基を2以上含む化合物と、下記式(V)で示されるジアミン化合物または下記式(III)で示される両末端にアミノ基を有するポリシロキサンとから構成される。

【化22】



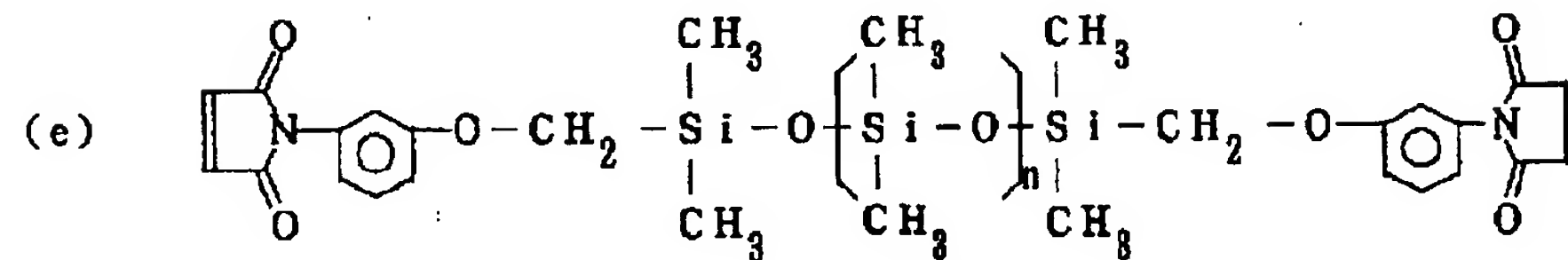
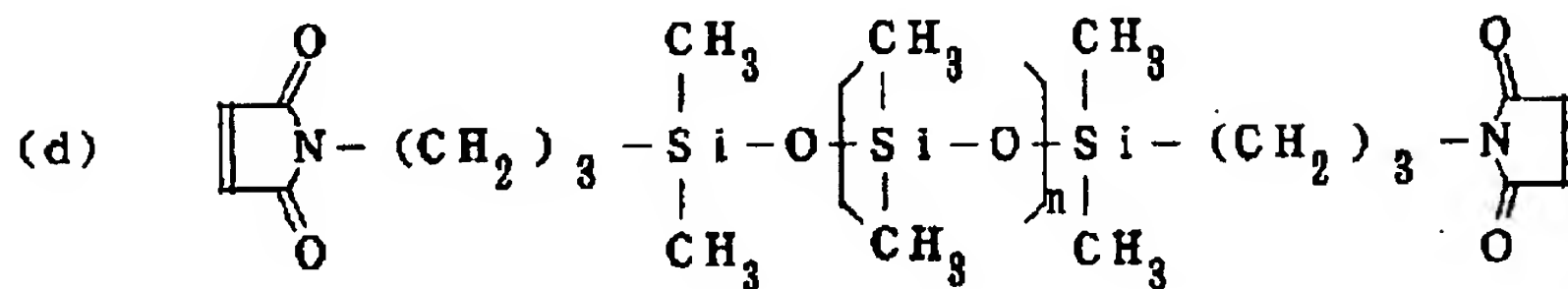
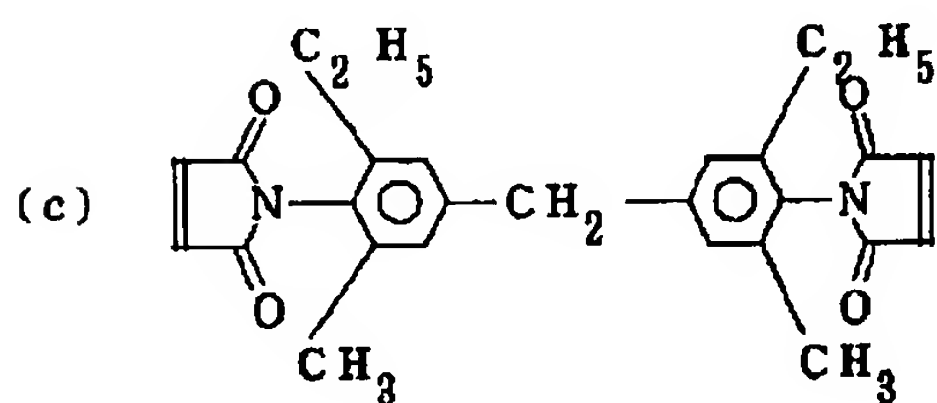
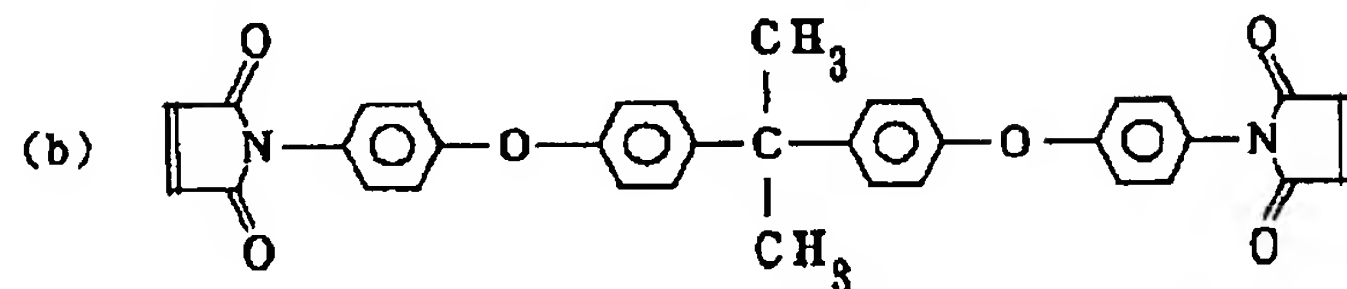
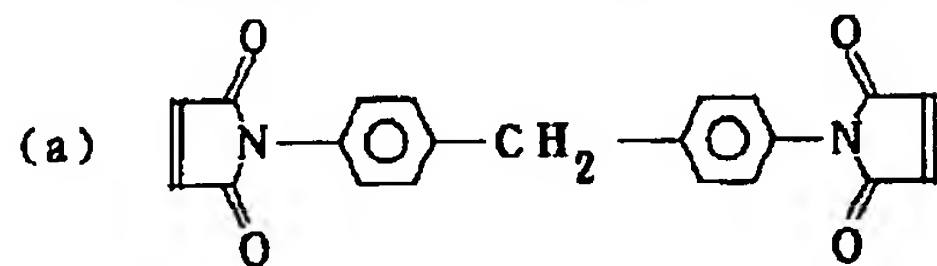
(VI)

(式中、 $A^1$ 、 $A^3$  および  $n$  はそれぞれ上記したと同意義を有する。) マレイミド基を2以上含む化合物(以下、ビスマレイミド化合物という。)としては、下記の\*

\*構造式を有するものを使用することができる。

【0034】

【化23】



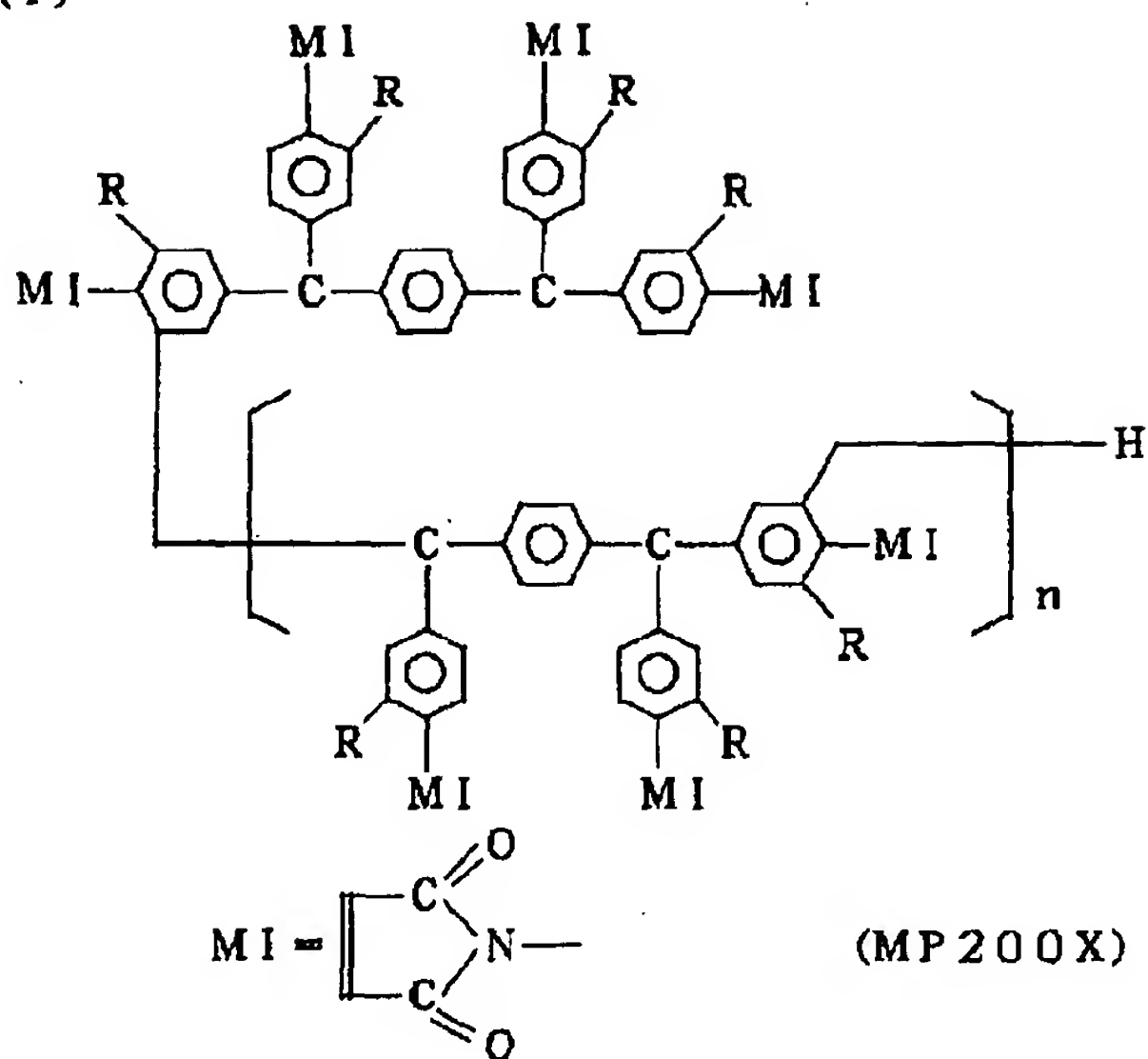
【0035】

【化24】



21  
(f)

22



R = 水素原子又は低級アルキル基 (n = 5以下)

【0036】本発明の樹脂組成物における上記シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂とビスマレイミドとジアミン類（ジアミン化合物または両末端にアミノ基を有するポリシロキサン）の比率は、固形分換算でビスマレイミドとジアミン類の総和が1重量部に対して、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が0.01～1000重量部の範囲にあり、好ましくは0.1～100重量部の範囲である。シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が0.01重量部よりも少なくなると、成膜性が低下し、また、1000重量部よりも多くなると耐熱性を向上させることができない。また、ビスマレイミドとジアミン化合物の比率は、ジアミン化合物のアミン当量1モル当量に対してビスマレイミドのマレイミド当量が少なくとも1モル当量存在することが必要であり、好ましくは、1モル当量よりも多く、100モル当量よりも少ない範囲になる量である。ビスマレイミドのマレイミド当量が1モル当量以下になると、混合に際してゲル化するために、樹脂組成物を調製することができなく、また、100モル当量よりも多くなると、成膜性が劣化する。

【0037】また、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂とビスマレイミドとジアミン化合物または両末端にアミノ基を有するポリシロキサンの混合は、溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、例えば、N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスホキシド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジク

20 ロロベンゼン、ジクロロエタン、トリクロロエタン等があげられる。必要に応じて、ビスマレイミドとジアミン化合物または両末端にアミノ基を有するポリシロキサンの付加反応を促進させるために、また、ビスマレイミドの自己架橋反応を促進させるために、ジアザビスクロオクタン、有機過氧化物類、イミダゾール類、トリフェニルホスフィン類等の反応促進剤を添加することもできる。

【0038】必要に応じて、上記樹脂組成物は、混合終了後、単離し、その後、有機溶媒、水または有機溶媒と水の混合物で洗浄してもよい。有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロエタン、トリクロロエタン等があげられる。

【0039】本発明の上記樹脂組成物は、成膜性に優れたものであり、また、ビスマレイミドとジアミンとが常温またはそれ以上の温度で反応し、さらに200℃程度の温度に加熱すると、過剰に存在するビスマレイミドのマレイミド基同士が反応して硬化し、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂単独の場合よりも耐熱性の高い樹脂状物が形成される。したがって、本発明の樹脂組成物を適当な有機溶剤に溶解し、基体等に塗布すると、加熱により硬化する接着性の耐熱性の高い被膜が形成される。

【0040】

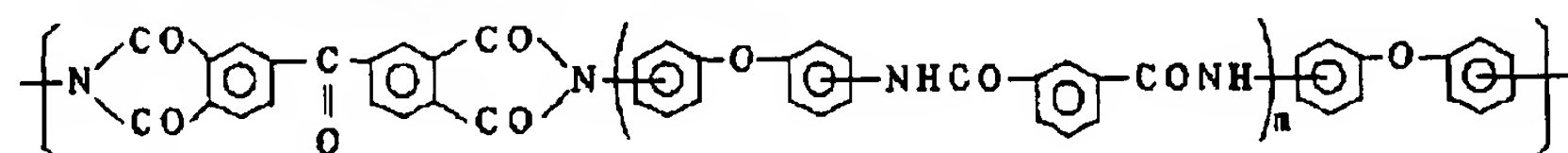
【実施例】

実施例1

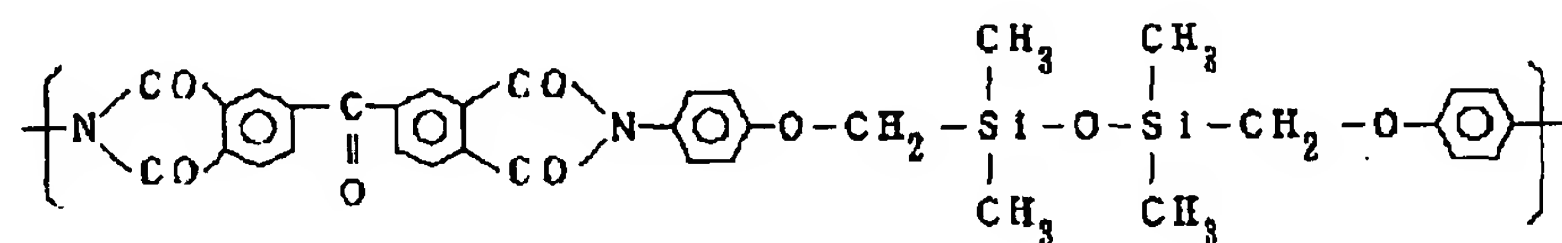
50 3,4'-ジアミノジフェニルエーテル120.2g

(0.6モル)、イソフタル酸74.7g(0.45モル)、ピリジン135g、亜リン酸トリフェニル279g(0.9モル)、塩化リチウム15.3g(0.36モル)、塩化カルシウム44.1g(0.4モル)のN-メチル-2-ピロリドン5リットル混合溶液を100℃で4時間攪拌した。放冷後、重合体溶液をメタノール5リットル中に注入し、室温で1時間攪拌し、析出した固形物を濾別後、濾過物をメタノールを用いて洗浄し、乾燥した。(重合度 $m=3$ 、重量平均分子量:1200)

【0041】3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g(2.05モル)のN-メチル-2-ピロリドン5.4リットル溶液に、氷冷下、得られた固形物と1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン716g(1.9モル)を交互数回に分けて添加した。添加後、窒素雰囲気下、氷冷下で1時間、室温で4時間反応させて、ポリアミック酸溶液を得た。このポリ\*



(A)



(B)

【0043】実施例2  
実施例1において、3,4'-ジアミノフェニルエーテル120.2g(0.6モル)を2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン246.3g(0.6モル)に代え、重量平均分子量2,000(重合度 $m=3$ )のポリアミドを合成した。その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量13,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが3.2:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

【0044】実施例3  
実施例1において、3,4'-ジアミノフェニルエーテル120.2g(0.6モル)を4,4'-(1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン206.4g(0.6モル)に代え、重量平均分子量1750(重合度 $m=3$ )のポリアミドを合成した。その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量12,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体

\*アミック酸溶液にピリジン486g(6.15モル)と無水酢酸628g(6.15モル)を加え、80℃で3時間加熱し、脱水環化反応を行った。放冷後、重合体溶液を、大量のメタノール中に注ぎ入れた。析出した固体を濾別し、濾過物をメタノールを用いて加熱洗浄、乾燥し、重量平均分子量12,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。

【0042】赤外線スペクトル(IR)分析により1770 $\text{cm}^{-1}$ および1730 $\text{cm}^{-1}$ にイミド結合による吸収が認められ、1660 $\text{cm}^{-1}$ にアミド結合によるカルボニル基の吸収が認められ、1000 $\text{cm}^{-1}$ ~1100 $\text{cm}^{-1}$ にシロキサン結合による吸収が認められた。これらの結果より、このものは下記に示す構造単位(A)と構造単位(B)とが1.9:7.2の重量比でランダムに結合したシロキサン変性ポリアミドイミドであることが確認された。

【化25】

30 を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが2.8:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

【0045】実施例4

実施例1において、イソフタル酸74.7g(0.45モル)をテレフタル酸74.7g(0.45モル)に代え、重量平均分子量1,200(重合度 $m=3$ )のポリアミドを合成した。その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量9,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

【0046】実施例5

実施例1において、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン716g(1.9モル)を1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサ

ン716g (2.9モル)に、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g (2.05モル)を976g (3.05モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量13,000 (NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0047】実施例6

実施例1において、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g (1.9モル)を $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(重合度n=約4)716g (1.4モル)に、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g (2.05モル)を976g (3.05モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して分子量13,000 (NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0048】実施例7

実施例1において、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g (1.9モル)を $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(重合度n=約4)716g (1.4モル)に、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g (2.05モル)を976g (3.05モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量13,000 (NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0049】実施例8

実施例1において、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル120.2g (0.6モル)を2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン246.3g (0.6モル)に代えて、重量平均分子量2,000 (重合度m=3)のポリアミドを合成し、また、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g (1.9モル)を1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g (2.9モル)に、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカ

ルボン酸二無水物656g (2.05モル)を976g (3.05モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量11,000 (NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが3.2:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0050】実施例9

10 実施例1において、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル120.2g (0.6モル)を4, 4'-(1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン206.4g (0.6モル)に代えて、重量平均分子量1,750 (重合度m=3)のポリアミドを合成した。また、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g (1.9モル)を1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g (2.9モル)に、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g (2.05モル)を976g (3.05モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量13,000 (NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが2.8:7.0の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0051】実施例10

30 実施例1において、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル120.2g (0.6モル)を1, 6-ジアミノn-ヘキサン69.6g (0.6モル)に代えて、重量平均分子量850 (重合度m=3)のポリアミドを合成し、また、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g (1.9モル)を1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g (2.9モル)に、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g (2.05モル)を976g (3.05モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量9,000 (NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.5:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0052】実施例11

40 実施例1において、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g (2.05モル)を3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物603g (2.05モル)に代え、その他は実施



例1と同様に操作して重量平均分子量7,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0053】実施例12

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g(2.05モル)をピロメリット酸二無水物451g(2.05モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量15,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0054】実施例13

N-メチル-2-ピロリドン5.4リットルをN,N-ジメチルアセトアミド5.4リットルに代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量13,500(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0055】実施例14

N-メチル-2-ピロリドン5.4リットルをN,N-ジメチルアセトアミド5.4リットルに代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量13,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:7.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0056】実施例15

実施例1において、イソフタル酸74.7g(0.45モル)を83g(0.5モル)に代えて、重量平均分子量1,850(重合度m=5)のポリアミドを合成した。また、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g(2.05モル)を992g(3.1モル)に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン716g(1.9モル)を740g(2モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量14,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが2.0:7.4の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。

IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0057】実施例16

実施例1において、イソフタル酸74.7g(0.45モル)を80g(0.48モル)に代えて、重量平均分子量1,500(重合度m=4)のポリアミドを合成した。また、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g(2.05モル)を534g(1.67モル)に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン716g(1.9モル)を584g(1.55モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量14,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが2.0:5.8の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0058】実施例17

実施例1において、イソフタル酸74.7g(0.45モル)を66g(0.4モル)に代えて、重量平均分子量850(重合度m=2)のポリアミドを合成した。また、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g(2.05モル)を480g(1.5モル)に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン716g(1.9モル)を506g(1.3モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量12,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.8:4.8の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0059】実施例18

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g(2.05モル)を1424g(4.45モル)に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン716g(1.9モル)を1611g(4.3モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量12,500(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:16.1の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

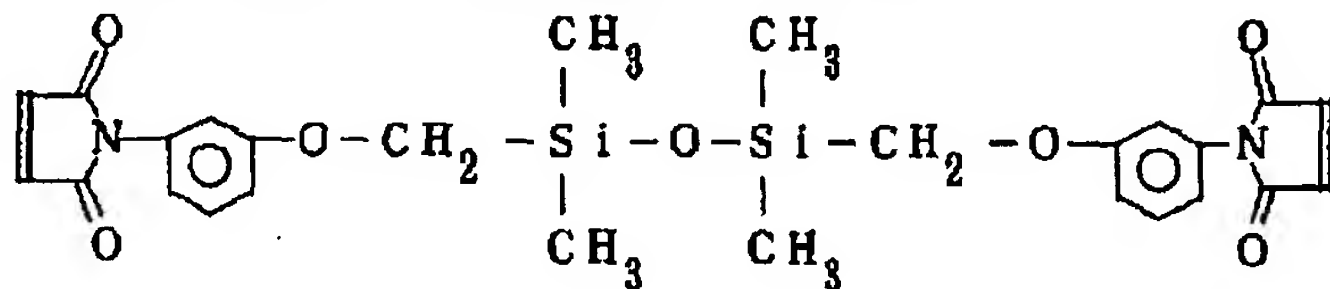
#### 【0060】実施例19

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物656g(2.05モル)を400g(1.2

5モル)に、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン716g(1.9モル)を418g(1.1モル)に代え、その他は実施例1と同様に操作して重量平均分子量13,000(NMP-GPC、ポリスチレン換算)の重合体を得た。このものは、ポリアミドイミド構造単位とポリシロキサンイミド構造単位とが1.9:4.2の重量比で縮重合した構造を有しているものであった。IR分析の結果、実施例1の場合と同様の吸収スペクトルが確認された。

#### 【0061】実施例20

実施例1の方法で得られた重合体80gと前記例示化合物(b)(MB8000、三菱石油化学社製)13.9gのN,N-ジメチルホルムアミド150g混合溶液に、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.1gを添加して、樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を厚さ50 $\mu$ mのポリイミドフィルムの上に塗布し、150℃で1分間加熱することにより、半硬化状の接着性皮膜を有する接着テープが得られた。この接着テープから、幅、2mm、長さ10mmの薄片を作り、リードフレームのリードピン固定用接着テープとした。この接着テープ薄片を使用してリードフレームのリードピン間を固定した。このリードフレームに半導体を搭載して半導体をリードフレームに固定した後、リードフレームのリードピンと半導体端子とを接合し、エポキシ樹脂にて封止して、半導体パッケージを得、サンプルとした。このサンプルについて、プレッシャークッカーテストを実施したところ、電流リークの初期値が $10^{-15}$ アンペアであり、500時間経\*



#### 【0066】実施例25

例示化合物(b)13.9gを10.6に、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.1gを $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(重合度n約4)9.4gに代え、その他は実施例20と同様に操作して樹脂組成物を得た。

#### 【0067】実施例26

例示化合物(b)13.9gを8.3gに、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.1gを $\alpha$ ,  $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(重合度n約8)11.7gに代え、その他は実施例20と同様に操作して樹脂組成物を得た。

過した後も $10^{-13}$ アンペアに変化したのみで、半導体装置に良好な信頼性を与えることが確認された。

#### 【0062】実施例21

例示化合物(b)13.9gを前記例示化合物(a)(BMI-S、三井東圧化学社製)11.8gに、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.1gを8.2gに代え、その他は実施例20と同様に操作して樹脂組成物を得た。

#### 【0063】実施例22

例示化合物(b)13.9gを前記例示化合物(c)(MB7000、三菱石油化学社製)12.8gに、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.1gを7.2gに代え、その他は実施例20と同様に操作して樹脂組成物を得た。

#### 【0064】実施例23

例示化合物(b)13.9gを前記例示化合物(f)(MP2000X、三菱石油化学社製)12.7gに、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.1gを7.3gに代え、その他は実施例20と同様に操作して樹脂組成物を得た。

#### 【0065】実施例24

例示化合物(b)13.9gを次の構造を有するビスマレイミド11.8gに、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.1gを8.2gに代え、その他は実施例20と同様に操作して樹脂組成物を得た。

#### 【化26】

#### 【0068】実施例27

例示化合物(b)13.9gを12.0gに、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン6.1gを1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン8.0gに代え、その他は実施例20と同様に操作して樹脂組成物を得た。

#### 【0069】

【発明の効果】本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、有機溶剤に可溶であり、また被膜性に優れている。また、このシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を用いた本発明の樹脂組成物は、被膜性に優れているため、高温で使用するフィルム、電線被覆、接着剤、塗料、積層品等の作製用素材として有用である。

## 【手続補正書】

【提出日】平成5年4月26日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

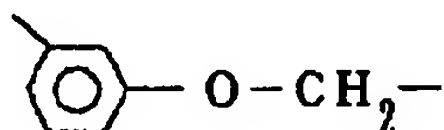
【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

## 【補正内容】

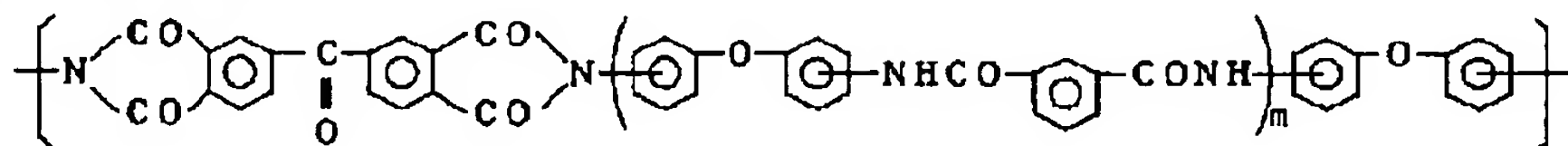
【請求項4】 式(1-2)におけるA<sup>3</sup>が下記式で示される基である請求項1記載のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂。

【化8】

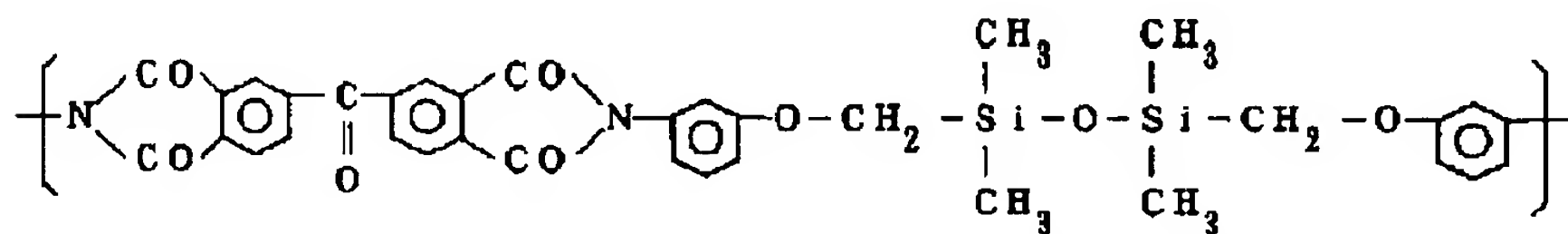


## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書



(A)



(B)

フロントページの続き

(72)発明者 田上 敏雄

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所技術研究所内

(72)発明者 中西 隆之

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社  
巴川製紙所技術研究所内